

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER

APR 20 2009

C O V E R

FAX

S H E E T

KUBOVCIK & KUBOVCIK

Crystal Gateway 3
Suite 1105
1215 South Clark Street
Arlington, VA 22202

TEL: 703-412-9494
FAX: 703-412-9345

To: Mail Stop Appeal Brief - Patents
Firm: U. S. Patent and Trademark Office
Fax #: 571-273-8300
From: Ronald J. Kubovcik (Registration No. 25,401)
Date: April 20, 2009
Pages : 28 including this cover sheet.
Re : Appl. No. : 10/743,745 Confirmation No. 9090
Applicant : Shigekazu YASUOKA et al.
Filed : December 24, 2003
TC/A.U. : 1742
Examiner : Jesse Randall Roe
Dkt. No. : SNY-048
Cust. No. : 20374

Document transmitted herewith:

1. APPEAL BRIEF (with J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 170-178, "Crystal Structure of Hydrogen Storage Alloys, La-Mg-Nix(x=3 ~ 4) System" and English language abstract; and "Fig. 6.2.6")
2. PTO-2038 for \$540.00

(Due: April 20, 2009)

THIS FACSIMILE IS INTENDED ONLY FOR THE INDIVIDUAL OR ENTITY NAMED ABOVE (OR THOSE PROPERLY ENTITLED ACCESS TO THE INFORMATION). UNAUTHORIZED DISTRIBUTION, DISSEMINATION, OR COPY OF THIS TRANSMISSION IS PROHIBITED.

IF YOU HAVE RECEIVED THIS TRANSMISSION IN ERROR, PLEASE DESTROY IT AND IMMEDIATELY NOTIFY US BY COLLECT TELEPHONE CALL OR BY FACSIMILE. THANK YOU.

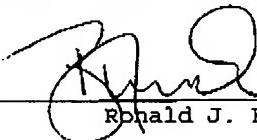
RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER

APR 20 2009

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
BEFORE THE HONORABLE BOARD OF PATENT APPEALS AND INTERFERENCES

Appl. No. : 10/743,745 Confirmation No. 9090
Applicant : Shigekazu YASUOKA et al.
Filed : December 24, 2003
TC/A.U. : 1742
Examiner : Jesse Randall Roe
Dkt. No. : SNY-048
Cust. No. : 20374

I hereby certify that this paper is being
facsimile transmitted on April 20, 2009, to
the United States Patent and Trademark Office
to facsimile number (571)273-8300.



Ronald J. Kubovcik

BRIEF ON APPEAL

Mail Stop Appeal Brief - Patents
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

April 20, 2009

Sir:

This is an appeal from the decision dated August 20, 2008, of
the Primary Examiner finally rejecting claims 1-4, 9-16 and 21-25
in this application.

(i) REAL PARTY IN INTEREST

The real party in interest is SANYO Electric Co., Ltd., of
Osaka, Japan.

04/21/2009 HMARZI1 00000035 10743745

01 FC:1402

540.00 OP

U.S. Patent Appln. S.N. 10/743,745
APPEAL BRIEF

(ii) RELATED APPEALS AND INTERFERENCES

There are no related appeals or interferences which will directly affect or be directly affected by or have a bearing on the Board's decision in this appeal.

(iii) STATUS OF CLAIMS

Claims 1-4, 9-16 and 21-25 are pending in this application. Claims 5-8 and 17-20 have been cancelled. Claims 1-4, 9-16 and 21-25 are appealed. Claims 1-4, 9-16 and 21-25 as finally rejected appear in the attached Appendix.

(iv) STATUS OF AMENDMENTS

No amendments were filed subsequent to the final rejection.

(v) SUMMARY OF CLAIMED SUBJECT MATTER

Claims 1 and 13 are the only independent claims involved in this appeal.

Claim 1

The subject matter defined in claim 1 is a hydrogen absorbing alloy represented by the formula $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-a-b}Al_aM_b$ (where Ln is at least one element selected from rare earth elements, M is at least one element selected from V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn,

U.S. Patent Appln. S.N. 10/743,745
APPEAL BRIEF

Sn, In, Cu, Si, P and B, $0.05 \leq x < 0.20$, $2.8 \leq y \leq 3.9$, $0.10 \leq a \leq 0.25$ and $0 \leq b$), wherein, when said at least one element selected from rare earth elements includes La, a mole ratio of La in said at least one element selected from rare earth elements is not greater than 0.5. (Specification, page 3, lines 11-14; page 6, line 19, to page 7, line 3; Example 5 and original claims 5 and 7).

The hydrogen absorbing alloy of the invention as defined in claim 1, when used as the negative electrode of an alkaline storage battery, provides an alkaline storage battery having improved cycle life (as compared to prior art alkaline storage batteries) without deteriorating the capacity of the battery. (Specification, page 3, lines 2-8).

When at least one of V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P and B replaces part of Ni in the alloy, i.e., when "b" is greater than zero, cycle life is particularly improved.

Claim 13

The subject matter defined in claim 13 is an alkaline storage battery comprising a positive electrode, a negative electrode and an alkaline electrolyte, wherein the negative electrode comprises the hydrogen absorbing alloy defined in claim 1. (Specification at, for example, page 1, lines 4-6; and page 3, lines 11-14).

U.S. Patent Appln. S.N. 10/743,745
APPEAL BRIEF

(vi) GROUNDS OF REJECTION TO BE REVIEWED ON APPEAL

The grounds of rejection to be reviewed on appeal are:

- (A) whether claims 1-4, 9-16 and 21-24 are unpatentable under 35 U.S.C. § 103(a) over Kaneko, U.S. Patent No. 5,964,968; and
- (B) whether claim 25 is unpatentable under 35 U.S.C. § 103(a) over Kaneko in view of Newman et al., U.S. Patent No. 5,283,139.

(vii) ARGUMENT

Rejection under 35 U.S.C. § 103(a) over Kaneko, U.S. Patent No. 5,964,968

Claims 1-4, 9-16 and 21-25

The hydrogen absorbing alloy of the invention represented by the formula $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b$, where Ln, M, x, y, a and b are as defined in claim 1, can also be represented by the formula $\text{AB}_{x'}$, where A is $(\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x)$, B is $(\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b)$ and x' , which is equivalent to the sum of the subscripts for Ni, Al and M, i.e., $y-a-b+a+b$, is 2.8 ~ 3.9. The hydrogen absorbing alloy of the present invention, in view of the limitation of x' as being 2.8 ~ 3.9, has a crystalline structure of the AB_3 or $\text{AB}_{3.5}$ (Ce_2Ni_7) type.

The limitation of y as being in the range of 2.8 to 3.9 inherently limits the crystalline structure of the alloy recited in the claims because when the ratio of B(Ni)/A(La) changes, the crystalline structure changes. This may be understood from Fig. 1

U.S. Patent Appln. S.N. 10/743,745
APPEAL BRIEF

in J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 170-178, "Crystal Structure of Hydrogen Storage Alloys, La-Mg-Ni_x(x=3 ~ 4) System" (copy enclosed together with an English language abstract thereof). As shown in Fig. 1, three phases, LaNi₅, La₂Ni, and LaNi₃, are separated depending on concentration of Ni. See also the enclosed Fig. 6.2.6, which illustrates the different crystalline structures of AB_x, where x' ranges from 2 to 5. (In the attached Fig. 6.2.6, the crystalline structure alloy of the present invention and that of Kaneko are identified).

Kaneko discloses an alloy having the formula (R_{1-x}L_x) (Ni_{1-y}M_y)_z, where z is 4.5 to 5.0. The alloy of Kaneko has an AB₅ (LaNi₅) crystalline structure. This fact is inherent in the formula of the alloy and is also understood from the following description in Col. 4, lines 12-15, of Kaneko:

The hydrogen alloy B of the present invention is a rare earth metal-nickel hydrogen storage alloy which has the composition A represented by the formula (1) above, in which crystals have a LaNi₅ type single phase structure.

The alloy of Kaneko having an AB₅ (LaNi₅) structure, by definition, does not include alloys of the present invention which have an AB_{x'} structure, where x' is 2.8 ~ 3.9.

The alloys of Kaneko cannot be properly modified to include alloys having an AB_{x'} structure, where x' is 2.8 ~ 3.9.

U.S. Patent Appln. S.N. 10/743,745
APPEAL BRIEF

Kaneko teaches away from an alloy as claimed in the present invention and represented by the formula $AB_{x'}$, where x' is 2.8 ~ 3.9. Kaneko describes in Col. 4, lines 58 ~ 61:

"If z in the above formula (1), i.e., the atomic ratio of $(Ni_{1-y}M_y)$ is less than 4.5 when $(R_{1-x}L_x)$ is 1, the $LaNi_5$ type single phase structure is not obtained, and the battery life is shortened."

Given such description, and assuming that it would have been possible to simply decrease the atomic ratio of $(Ni_{1-y}M_y)$ of the alloy of Kaneko, the person of ordinary skill in the art would have been discouraged to do so. See *Monarch Knitting Machinery Corp. v. Sulzer Morat GmbH*, 45 USPQ2D 1977, 1984 (Fed. Cir. 1998). ("A prior art reference may be considered to teach away when 'a person of ordinary skill, upon reading the reference, would be discouraged from following the path set out in the reference, or would be led in a direction divergent from the path that was taken by the applicant.' *In re Gurley* , [27 F3D 551] 27 F.3d 551, 553, 31 USPQ2d 1130, 1131 (Fed.Cir. 1994)."

No other motive or reason exists for modifying the alloy of Kaneko to obtain the hydrogen absorbing alloy of the present invention as defined in claim 1.

The Examiner, in the Advisory Action dated January 29, 2009, notes that in the alloy of Kaneko, "z" modifies both "1-y" and "y" such that "the range for the Ni subscript, $(1-y) \times z$, is 2.5 to 5

U.S. Patent Appln. S.N. 10/743,745
APPEAL BRIEF

and the range for the M subscript, y_{xz} , is 0 to 2.5." (Advisory Action, page 2, lines 6-7 from the bottom of the page). The Examiner also notes that in Col. 7, lines 48-64, Kaneko discloses a Ce_2Ni_3 type structure. The Examiner then cites MPEP § 2144.05 II for the proposition that where the general conditions of a claim are disclosed in the prior art, it is not inventive to discover the optimum or workable ranges by routine experimentation.

The facts noted by the Examiner in the Advisory Action do not support a case of *prima facie* obviousness of the hydrogen absorbing alloy of the present invention.

First, no explanation of the relevance of the ranges for the Ni subscript and M subscript, individually, to the issue of the obviousness of the alloy or alkaline storage battery of the present invention has been provided and no relevance is seen. Only the value of "z" has relevance to the crystal structure.

Second, Kaneko describes that when the LaNi_5 single phase structure is not obtained, battery life is shortened. (Col. 4, lines 58-61). This means that Kaneko excludes values for "z" of less than 4.5, i.e., values of "z" which result in the production of other crystal structures such as a Ce_2Ni_3 type crystal structure. The description in Kaneko that values of "z" of less than 4.5 result in structures other than the LaNi_5 single phase structure

U.S. Patent Appln. S.N. 10/743,745
APPEAL BRIEF

and shorten battery life rebuts the implicit suggestion of the Examiner that values of "z" of less than 4.5 represent an optimum or workable range.

Reversal of the rejection of claims 1-4, 9-16 and 21-25 under 35 U.S.C. § 103(a) over Kaneko, U.S. Patent No. 5,964,968, is in order and is respectfully requested.

Rejection under 35 U.S.C. § 103(a) over Kaneko, U.S. Patent No. 5,964,968 in view of Newman et al., U.S. Patent No. 5,283,139

Newman et al. is relied on in the Final rejection only as teaching an amount of alkaline electrolyte in an alkaline storage battery as recited in claim 25. Newman et al. is not cited for and does not overcome the insufficiencies of Kaneko to support a case of *prima facie* obviousness of the hydrogen absorbing alloy of the present invention as defined in claim 1.

Therefore, the combination of Kaneko and Newman et al. does not support a case of obviousness under 35 U.S.C. § 103(a) of claim 25 and reversal of the rejection of claim 25 is also in order.

In view of the foregoing arguments, appellant respectfully requests that the final rejections of the Primary Examiner be reviewed and reversed.

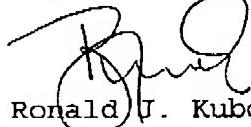
Form PTO-2038 in the amount of \$540.00 is attached hereto to cover the cost of the Appeal Brief.

U.S. Patent Appln. S.N. 10/743,745
APPEAL BRIEF

In the event that any additional fees are due with respect to this paper, please charge Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK


Ronald J. Kubovcik
Reg. No. 25,401

Crystal Gateway 3
Suite 1105
1215 South Clark Street
Arlington, VA 22202
Tel: (703) 412-9494
Fax: (703) 412-9345
RJK/ff

(viii) CLAIMS APPENDIX

1. A hydrogen absorbing alloy represented by the formula $\text{Ln}_1 \cdot x\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b$ (where Ln is at least one element selected from rare earth elements, M is at least one element selected from V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P and B, $0.05 \leq x < 0.20$, $2.8 \leq y \leq 3.9$, $0.10 \leq a \leq 0.25$ and $0 \leq b$), wherein, when said at least one element selected from rare earth elements includes La, a mole ratio of La in said at least one element selected from rare earth elements is not greater than 0.5.
2. The hydrogen absorbing alloy according to claim 1, wherein Y is contained in the rare earth elements.
3. The hydrogen absorbing alloy according to claim 1, further containing Zr.
4. The hydrogen absorbing alloy according to claim 2, further containing Zr.
9. The hydrogen absorbing alloy according to claim 1, wherein an average particle diameter of the alloy is in a range of 65 ~ 200 μm .
10. The hydrogen absorbing alloy according to claim 2, wherein an average particle diameter of the alloy is in a range of

D:\04-09\snay-048-pcto-appeal-brief.wpd

65 ~ 200 μm .

11. The hydrogen absorbing alloy according to claim 3, wherein an average particle diameter of the alloy is in a range of 65 ~ 200 μm .

12. The hydrogen absorbing alloy according to claim 4, wherein an average particle diameter of the alloy is in a range of 65 ~ 200 μm .

13. An alkaline storage battery comprising a positive electrode, a negative electrode and an alkaline electrolyte, wherein the negative electrode comprises a hydrogen absorbing alloy represented by the formula $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b$ (where Ln is at least one element selected from rare earth elements, M is at least one element selected from V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P and B, $0.05 \leq x < 0.20$, $2.8 \leq y \leq 3.9$ $0.10 \leq a \leq 0.25$ and $0 \leq b$), wherein, when said at least one element selected from rare earth elements includes La, a mole ratio of La in said at least one element selected from rare earth elements is not greater than 0.5.

14. The alkaline storage battery according to claim 13, wherein Y is contained in the rare earth elements of the hydrogen absorbing alloy.

P:\04-09\ony-048-ptd-appeal-brice.wpd

15. The alkaline storage battery according to claim 13,
wherein the hydrogen absorbing alloy further contains Zr.

16. The alkaline storage battery according to claim 14,
wherein the hydrogen absorbing alloy further contains Zr.

21. The alkaline storage battery according to claim 13,
wherein an average particle diameter of the hydrogen absorbing
alloy is in a range of 65 ~ 200 μm .

22. The alkaline storage battery according to claim 14,
wherein an average particle diameter of the hydrogen absorbing
alloy is in a range of 65 ~ 200 μm .

23. The alkaline storage battery according to claim 15,
wherein an average particle diameter of the hydrogen absorbing
alloy is in a range of 65 ~ 200 μm .

24. The alkaline storage battery according to claim 16,
wherein an average particle diameter of the hydrogen absorbing
alloy is in a range of 65 ~ 200 μm .

25. The alkaline storage battery according to claim 13,
wherein the amount of the alkaline electrolyte is 0.31 ml or less

per 1g of the hydrogen absorbing alloy.

P:\04-09\smy-048-ptc-appeal-brief.wpd

(ix) EVIDENCE APPENDIX

(1) J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 170-178, "Crystal Structure of Hydrogen Storage Alloys, La-Mg-Ni_x(x=3~4) System" and English language Abstract thereof.

(2) Fig. 6.2.6, which illustrates the different crystalline structures of AB_x, where x' ranges from 2 to 5.

The above evidence was submitted with the response filed January 21, 2009, to the Final Office Action dated August 20, 2008. The response is identified in the Advisory Action as having been considered, i.e., entered, and as overcoming the 35 U.S.C. § 102(b) rejection in the Final Action.

(x) RELATED PROCEEDINGS APPENDIX

None

D:\04-09\snny-048-ptc-appeal-brief.wpd

日本金属学会誌 第69巻 第1号(2005)170-178

La-Mg-Ni_x(x=3~4)系水素吸蔵合金の結晶構造

早川 悟¹ 秋葉悦男¹ 後藤みどり² 河野龍興³¹産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門本部エネルギーグループ²産業技術総合研究所テクニカルセンター³株式会社東芝研究開発センター先端機能材料ラボラトリJ. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 170-178
© 2005 The Japan Institute of MetalsCrystal Structure of Hydrogen Storage Alloys, La-Mg-Ni_x(x=3~4) SystemHiroshi Hayakawa¹, Etsuo Akiba¹, Midori Go tho² and Tatsuoki Kohno³¹Hydrogen Energy Group, Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8565²Technical Service Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8565³Advanced Functional Materials Laboratory, Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation, Kawasaki 212-8522

New alloys of La-Mg-Ni ($Ni/(La+Mg)=3\sim4$) system absorb and desorb hydrogen at room temperature, and the hydrogen capacity is higher than conventional AB₅-type alloys. The crystal structures of $La_{0.7}Mg_{0.2}Ni_{2.5}Co_{0.5}$ (alloy T1) and $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{2.5}Co_{0.5}$ (alloy T2) were investigated using ICP, SEM-EDX, and XRD. We found that the alloy T1 consisted of Ce_2Ni_3 -type $La_3Mg(Ni, Co)_{14}$ and $PuNi_3$ -type $La_2Mg(Ni, Co)_9$ phases and that the alloy T2 consisted of Ce_2Ni_3 -type $La_3Mg(Ni, Co)_{14}$ and Pr_2Co_9 -type $La_4Mg(Ni, Co)_{19}$ phases. These alloy system has layered structure and shows polypyramidal that is originated from difference in stacking of some $[CaCu_5]$ -type layers and one $[MgZn_2]$ -type layer along c -axis. Crystal structure of $La_3Mg(Ni, Co)_4$ is hexagonal 2H- Ce_2Ni_3 -type, $a=0.5052(1)$ nm, $c=2.4245(8)$ nm. $La_3Mg(Ni, Co)_9$ is trigonal SR- $PuNi_3$ -type, $a=0.5062(1)$ nm, $c=2.4500(2)$ nm. $La_4Mg(Ni, Co)_{19}$ is 2H- Pr_2Co_9 -type, $a=0.5042(2)$ nm, $c=3.2232(5)$ nm. In these all structure, La-La distance in the $[CaCu_5]$ layer was 0.38~0.40 nm but that in the $[MgZn_2]$ layer was 0.32 nm. It was also found that Mg occupied the La site in the $[MgZn_2]$ layer. Selective occupation of Mg at the La site in the $[MgZn_2]$ layer makes the alloy stable in repeated reaction cycles with hydrogen. This alloy system has formed an agent group is described by the general formula $La_{n+1}MgNi_{n+4}$ where $n=0, 1, 2, 3, 4$.

(Received August 26, 2004; Accepted November 30, 2004)

Keywords: lanthanum-magnesium-nickel-cobalt system, hydrogen storage alloy, crystal structure, nickel hydride battery, negative electrode, layer structure, La_3MgNi_9 , La_3MgNi_{14} , La_4MgNi_{19}

I. 緒 言

La-Ni系とMg-Ni系合金は共に水素吸蔵合金として注目されている代表的な合金系である。これをハイブリッド化したLa-Mg-Ni系がニッケル-水素二次電池負極材として長寿命、高容量、環境適合性等の可能性の観点から最近注目されている。Kohnoら¹はLa-Mg-Ni系($x=Ni/(La+Mg)=3\sim3.5$)の新規合金である、 La_2MgNi_9 , La_3MgNi_{14} , La_4MgNi_{19} が室温で水素を吸蔵放出来ることを報告した。これらにCoを一部置換した合金は室温で高水素吸蔵する既存合金として有名な $LaNi_5$ よりも水素吸蔵・放出特性、充放電特性の優れた新規水素吸蔵合金であると報告している。

Ni50~100%のLa-Ni系部分状態図はZhangら²によって提案されている。その中のLaves相 $LaNi_{2+\delta}$ は準安定相であり、それに関連した相はLa欠損の正方晶構造 $La_{0.875}Ni_2$ であると報告されている。さらに、1997年 La_5Ni_{18} の存在がYamamotoら³によって初めて報告された。彼らは、この金属間化物は900°C以上の非常に狭い高温域でのみで

しか存在しないことを述べている。これらの報告を元に作成した Ni50~100%のLa-Ni系部分状態図をFig. 1に示す。 $LaNi$ と $LaNi_5$ の合致溶融化合物の間に La_2Ni_3 , La_3Ni_{16} , $LaNi_9$, La_2Ni_7 , La_5Ni_{18} の8つの不一致溶融金属間化合物が

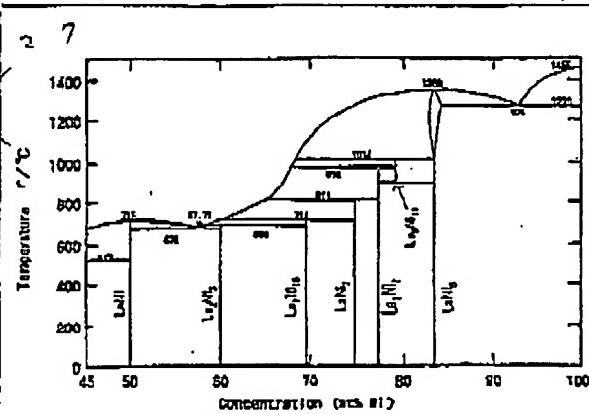


Fig. 1 Partial phase diagram of the La-Ni binary system (50-100 at% Ni).

知られている。一方、Mg-Ni 系では水素吸蔵合金として有名な C16 型構造の Mg₂Ni の他に Laves 相(C36 型構造)の MgNi₂ の金属間化合物の存在が知られている⁴⁾。

Komura らは Laves 相を中心とした複雑な金属間化合物の結晶構造について、MgCu₂、MgZn₂、MgNi₂ で代表される Laves 相の基本構造を基にした積層周期の違いから分類している⁵⁾。その後、Mg 基 Laves 相との構造的類似性や磁性材料の観点から Sm-Co, -Ni 系の TEM 観察研究を行い、Sm-Co, Sm-Ni 合金系は Laves 層と [CaCu₅] 型構造層の様々な軸積層の組み合せからなる多くのボリタイプが存在し得ることを見出している⁶⁾。Khan は R-T 金属間化合物(R: 希土類金属, T: 遷移金属 Fe, Co, Ni)の結晶構造研究から、これら金属間化合物は一般式を RT_x とした場合、 $x = (5n+4)/(n+2)$, $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ で表現できる [CaCu₅] 型構造を基本とした一次元長周期超格子構造になることを示している⁷⁾。Kohno ら⁸⁾は、La-Mg-Ni 三元系合金の透過電子顕微鏡(TEM)による観察結果から、これら合金は AB₅ ユニットと AB₃ ユニットが c 軸積層した超格子構造を形成していると報告しており、LaNi₃ 構造と La₂Ni₃ 構造がハイブリッド構造した La₅Mg₂Ni₂₃ の新構造モデルの存在を提案している。

R-Mg-Ni 系の水素吸蔵合金の研究では、最近、Kadir らによって一般式 RMg₂Ni₉(R=希土類又は Ca)の三元系水素吸蔵合金の新しいシリーズが研究されている⁹⁾⁻¹²⁾。これらの化合物は Laves 構造(MgCu₂, MgZn₂, MgNi₂)と [CaCu₅] 型構造の積層構造からなっている。LaNi₃ と YNi₃ の水素吸蔵特性の知識から新しい三元系合金 La₂Y₃Ni₃(Ln=La, Ce) 合金の Ni-MH 電池用負極材としての可能性も検討されている¹³⁾。この化合物も LaMg₂Ni₉ と同型な PuNi₃ 型構造をもつ。R-Mg-Ni 系ではその他に MgYNi₄¹⁴⁾ の合成も報告されている。

ここでは、Ni の一部を Co で置換同様に La-Mg-Ni-Co 系合金について、未知相の結晶構造の解析を行い、三種類以上の新しい相の存在を明らかにした¹⁵⁾ので、その結果を報告する。そして、これまでに提案されている積層モルタル¹⁶⁾がこの La-Mg-Ni 系にも適応でき、この合金系が多様な層状構造を持つ物質群を形成しうる可能性があることを示す。

2. 実験方法

合金試料は各金属元素を所定の元素比に配合してアルゴン雰囲気の高周波溶解炉により溶融させて作成した。その後、900~1000°Cで5時間アーナーを行った。作成した合金組成は La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.5}Co_{0.5} および La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.0}Co_{0.5} の二種類であり、これらインゴットを以後それぞれ T1, T2 合金と呼ぶ。

合金の組成分析は米国 Thermo Jarrell Ash 製誘導結合高周波プラズマ分光分析装置(ICP), IRIS/AP 型で行った。La, Mg, Ni, Co, Al 各元素について定量分析した。なお、合金試料は(1+1)塩酸で溶解、希釈して分析試料にした。

合金相の局部組成および単結晶解析に使用した結晶の組成分析は日立製走査型電子顕微鏡(SEM), S-2350 型に搬入製作所製エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX), EMAX-2770

型を組み合せた SEM/EDX で行った。

合金相の同定は、理学電気製粉末 X 線回折装置(XRD) RAY-01 で行った。測定はグラファイト弯曲モノクロメータで半色化した Cu-K_α 線を使い、40 kV-40 mA で測定した。通常の Rietveld 解析用データはステップスキャン法(測定条件: $2\theta = 15\sim140^\circ$, 10 s/step, 0.02°/step)で行った。これら合金は c 軸長周期構造が予想されたので、 $2\theta = 3\sim20^\circ$ の低角度範囲を長時間(100 s/step, 0.02°/step)かけて、念入りにステップスキャン法で測定した。ソフトウェアはマック・サイエンス製 X-PRESS を使用した Rietveld 解析プログラムは RIETAN2000¹⁷⁾を使った。

プリセッション写真撮影は恒学型 Burger 式プリセッションカメラ(Mo-K_α 線, 40 kV-20 mA)で行った。そこで使った単結晶は、T1 および T2 のインゴットの一部を軽く粉碎して、その中から単結晶らしい劈開面が表れた結晶を拾い出したものである。プリセッション写真で良質な結晶と判断した。異なった構造と思われる単結晶 3 種類(T1-A, T1-B, T2-B)について、回折強度の測定を行った。使用した四軸型単結晶強度測定装置は理学型ロータフレックス RASA-7R であった。測定条件は Mo-K_α, 50 kV, 200 mA であった。回折強度は ω -scan 法で測定した。吸収補正是 ϕ -scan 法で行った。測定に使用した単結晶の形状、大きさは、T1-A(板状晶, 150×150×25 μ), T1-B(柱状晶, 50×50×210 μ), T2-B(塊状晶, 135×160×200 μ)であった。ソフトウェアは結晶構造解析パッケージ toKlean 1.11 を使用した。

2. 結果および考察

3.1 合金の組成および X 線回折による相の同定

Table 1 に合金の仕込み組成と合成した合金の ICP および EDX 分析の結果を比較して示す。T1 合金は仕込み組成に近い値で合成できていた。一方、T2 合金は仕込み組成より若干 Mg 不足の合金であった。その他に Al の痕跡が認められた。T2 試料は T1 試料より高温溶融を必要としたためアルミナルミナから混入したものと推定される。両合金とも La, Mg, Ni, Co の 4 元素が主要構成元素であり、T1, T2 合金共にはほぼ仕込み組成に近い値であることを確認した。

T1 合金の XRD パターンを Fig. 2 に示す。T1 試料の XRD は、小さなピークが多数存在し、複雑なパターンを示した。低角側を 100 s/step の長時間露光でステップスキャン測定した XRD パターンを Fig. 2 の中に拡大して示したが、 $d = 1.22 \text{ nm}, 0.819 \text{ nm}, 0.609 \text{ nm}$ の非常に弱いピークを観測した。これは長周期構造が示唆されるパターンである。正確な指数付けを試みたところ、これらを 1 つの一軸積層周期の格子として指数付けするには無理が生じた。少なくとも c 軸周期が 2.44 nm(T1-A 相)と 2.45 nm(T1-B 相)の相が存在する混合相であると解釈された。つまり、A 相の指数 003 の計算ピーク位置は $d = 0.8113 \text{ nm}$ ($2\theta = 10.90^\circ$) であるのにに対して、実際に観測されるピーク位置 $d = 0.8185 \text{ nm}$ ($2\theta = 10.80^\circ$) の間に $\Delta 2\theta = 0.10^\circ$ の差があった。従って、 $d = 0.819 \text{ nm}$ のピークを B 相の指数 003 とするのが妥当な結果であった。

Table 1 Chemical composition analyses of La-Mg-Ni-Co alloys.
The number in a parenthesis shows standard deviation.

1) T1 sample

	La (mass%)	Mg (mass%)	Ni (mass%)	Co (mass%)	Al (mass%)	sum (mass%)	Composition*
Starting composition	34.64	2.80	52.26	10.50	0.00	100.00	$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.6}$
ICP analysis	34.8 (0.4)	2.5 (0.1)	51.8 (0.5)	10.2 (0.1)	0.1 (0.1)	99.3	$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.4}$)
EDX analysis	34.0 (0.5)	1.8 (0.2)	53.5 (0.6)	10.6 (0.3)	0.1 (0.2)	100.0	$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}$)

* Upper row in composition: La + Mg = 1.00, Lower row: Ni + Co = 3.00 (in parenthesis)

2) T2 sample

	La (mass%)	Mg (mass%)	Ni (mass%)	Co (mass%)	Al (mass%)	sum (mass%)	Composition†
Starting composition	32.86	2.30	55.54	9.30	0.00	100.00	$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{0.5}$
ICP analysis	32.5 (0.3)	1.8 (0.1)	55.5 (0.7)	9.2 (0.1)	0.2 (0.1)	99.3	$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{0.5}$ ($\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.45}$)
EDX analysis	32.5 (0.5)	1.4 (0.2)	66.6 (0.6)	9.2 (0.3)	0.3 (0.2)	100.0	$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.5}$ ($\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.45}$)

† Upper row in composition: La + Mg = 1.00, Lower row: Ni + Co = 3.50 (in parenthesis)

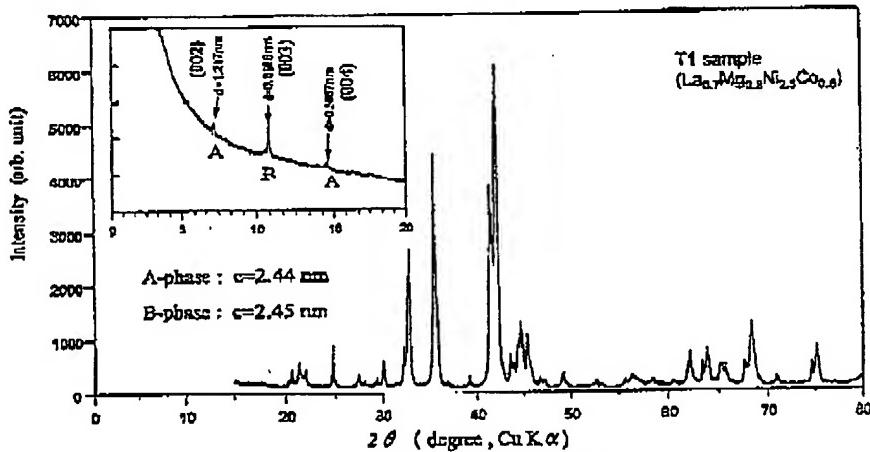


Fig. 2 X-ray diffraction profile of T1 sample.

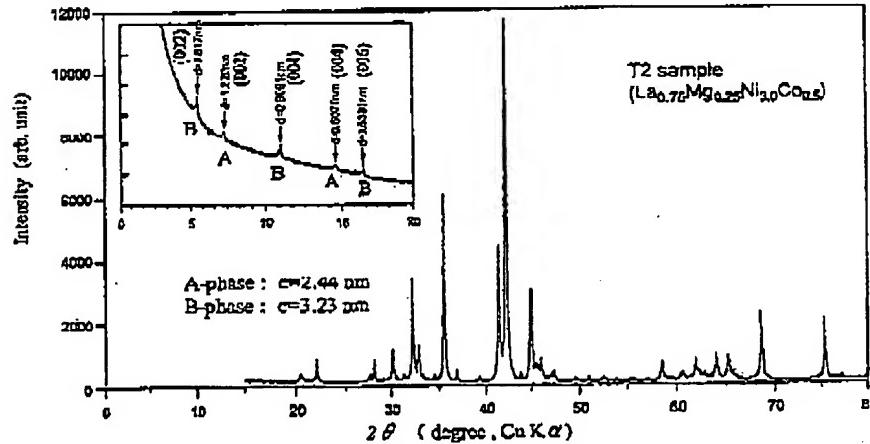


Fig. 3 X-ray diffraction profile of T2 sample.

T2 合金の XRD パターンを Fig. 3 に示す。T2 試料の XRD も Fig. 2 と同様に小さいピークが多数存在し、これも相当に複雑なパターンを示した。Fig. 2 と同様に低角側を 100 s/step でステップスキャン測定した結果を Fig. 3 に拡大して示したが、同様に低角側に弱い長周期ピークを 2θ < 20° で 5 本観測した。これらの指数付けを試みたところ、少なくとも c 軸周期が 2.44 nm (T2-A 相) と 3.23 nm (T2-B 相) の格子が混在する混合相であると推定された。

以上、T1, T2 合金は共に長周期構造が示唆される複雑な XRD パターンを示し、1 つの格子定数だけでは全てのパターンを指数付けできなかった。合金表面の顕微鏡観察では表面に濃淡が観測され、不均質な合金であることが示唆された。

3.2 La-Mg-Ni-Co 系合金の結晶構造

そこで、合金を荒砕して実体顕微鏡下で単結晶にできるだけ近いと思われる鏡面が出ている結晶を拾い出し、プリセッショント写真を撮った。余分な結晶を取り除くようにして方位を決定し、ほぼ単結晶状態に近いきれいな回折斑点を示すプリセッショント写真を撮ることができた。その結果、T1, T2 合金共に 2 種類ずつ、構造上は 3 種類の異なる構造が見つかった。それらの EDX による組成分析結果を Table 2 に、また結晶学的データを Table 3 にまとめた。

3.2.1 T1-A 結晶の構造

T1 および T2 の合金中に板状的な劈開をする結晶が存在した。その板状結晶のプリセッショントカメラから求めた結晶学的データは、晶系が六方晶系で、格子定数は $a = 0.504$ nm, $c = 2.42$ nm, $c/a = 4.80$ であった。これは Fig. 2 および Fig. 3 の XRD に存在した $c = 2.44$ nm の A 相に等しい。この格子は LaNi₃ (六方晶系, $P6_3/mmc$, $a_0 = 0.5017$ nm, $c_0 = 0.8987$ nm) 格子¹⁸⁾ の c 軸を約 6 倍した格子に近い長周期構造であり、 c 方向に 6 倍周期で強い回折斑点が現れる特徴を有していた。また、 $(000l)$ で $l = 2n+1$ および $(h\bar{h}2\bar{h}l)$ で $\bar{l} = 2n+1$ の消滅則が擬似的に認められることから可能性のある空間群としては、 $P6_3/mmc$ (No. 194), $P6_3/mc$ (No. 186) 又は $P\bar{6}2c$ (No. 190) が考えられ、Ce₂Ni₃ 型構造の La₂Ni₇ の結晶学的データ (六方晶系, $P6_3/mmc$, $a = 0.5053$ nm, $c = 2.462$ nm)¹⁹⁾ に非常に類似していることが分かった。この相を以後 T1-A (又は T2-A) と呼ぶことにする。

La₂Ni₇ 構成には Ce₂Ni₃ 型と Gd₂Co₇ 型の 2 つの多形変態

の存在が知られている¹⁹⁾が、2H 変態の La₂Ni₇ が融点まで安定であり 3R 変態が存在しないという報告²⁰⁾もある。Buschow ら²¹⁾は R₂Ni₇ 変態の安定性について、より大きな原子半径では 2H 構造をとり、より小さな半径では 3R 構造をとる、と希土類元素 R の原子半径依存性を論じている。この結晶は Ce₂Ni₃ 型構造の La₂Ni₇ より c 軸は約 1.5% 小さくなっている。La サイトに原子半径の小さな Mg が固溶又は置換した構造であると推定され、2H 型構造を示していた。

T1-A 結晶を四軸単結晶強度測定装置で測定した。この結晶は残り余分な回折斑点、分裂プロファイル、バックグラウンド (BG) の非対称ピーク等が多數観測され、必ずしも単結晶解析をするには適した単結晶ではなかった。30° < 2θ < 69° の強いピーク 23 本で格子定数精密化を行った結果、格子定数は $a = 0.5052(1)$ nm, $c = 2.4245(3)$ nm の六方格子を得た。これはプリセッション法で求めた格子定数と一致した。この強度データを使って空間群を $P6_3/mmc$ (No. 194) と仮定して直原手法から構造を求めた。基本的に Ce₂Ni₃ 型構造¹⁹⁾ であった。等方性温度因子まで精密化した段階での R 値は必ずしも良くない ($R = 18\%$, $R_w = 26\%$)。基本構造の空間群は $P6_3/mmc$ と思われるが、消滅則を兼ねて弱い回折斑点が存在し、宜の空間群はさらに対称性を落としている可能性もある。しかし、T1-A 結晶は合金から拾い出した結晶で、詳細な構造精密化に適さない単結晶であることを考慮すると、これ以上の解析は困難であった。

この構造は La₂Ni₇ 構成で表現すれば、1 枚の Laves 構造 [La₂Ni₄] 層と 2 枚の CaCu₅ 構造 [LaNi₅] 層から成るブロックが 60 度回転して積み重なり、2 ブロックで 1 周期を繰り返す c 軸積層の、Ramsdell 表記²²⁾ で言えば 2H 型構造である。Mg は La-La 原子間距離が 0.32 nm と短い Laves 構造の

Table 3 Summary of crystallographic data of La-Mg-(Ni, Co) system alloys.

Crystal No.	T1-A, T2-A	T1-B	T2-B
Chemical formula	La ₂ Mg(Ni, Co) ₄	La ₂ Mg(Ni, Co) ₃	La ₄ Mg(Ni, Co) ₃
Structure type	Ce ₂ Ni ₃	La ₂ Ni ₇	Pr ₅ Co ₉
Molecular weight	1263.29	830.77	1695.55
Crystal system	Hexagonal	Trigonal	Hexagonal
Space group	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}m$	$P6_3/mmc$
Cell dimension a /nm	$0.5052(1)$	$0.5052(1)$	$0.5042(2)$
c /nm	$2.4245(3)$	$2.4500(2)$	$3.2232(5)$
Volume V /nm ³	$0.5358(3)$	$0.5436(2)$	$0.7097(7)$
Z	2	3	2
Density D_v /Mg ⁻¹	7.83	7.51	7.83

Table 2 EDX analyses of La-Mg-Ni-Co alloy crystals. The number in a parenthesis shows standard deviation.

Crystal No.	La (mass%)	Mg (mass%)	Ni (mass%)	Co (mass%)	Al (mass%)	Composition ^a
T1-A	34.5 (0.3)	1.6 (0.1)	53.5 (0.9)	10.2 (0.2)	0.1 (0.1)	La _{0.74} Mg _{0.07} Ni _{0.25} Co _{0.15} (La _{0.74} Mg _{0.07} Ni _{0.25} Co _{0.15})
T1-B	35.2 (0.3)	1.3 (0.1)	53.4 (0.3)	10.0 (0.2)	0.1 (0.1)	La _{0.73} Mg _{0.07} Ni _{0.25} Co _{0.15} (La _{0.73} Mg _{0.07} Ni _{0.25} Co _{0.15})
T2-B	32.1 (0.3)	1.4 (0.1)	56.9 (0.9)	9.3 (0.2)	0.3 (0.1)	La _{0.78} Mg _{0.07} Ni _{0.25} Co _{0.15} (La _{0.78} Mg _{0.07} Ni _{0.25} Co _{0.15})

^a The upper row in composition: La + Mg = 1.00

Lower row (in parenthesis): Ni + Co = 3.5 (T1-A), Ni + Co = 2.0 (T1-B), Ni + Co = 2.8 (T2-A)

[La₂Ni₄]層のLaサイトに固溶し、0.38 nm以上ある[CaCu₅]構造の[LaNi₃]層には固溶していないとする構造が最も妥当であった。

T1-A結晶の組成はLaves層のLaサイトがLaとMgほぼ半々の占有であった。Laves層を[LaMgNi₄]層として秩序化している構造を仮定するならばKohnoら¹¹が提案しているLa₃MgNi₁₄定比組成の化合物として表現できるが、空間群P6₃/mmcを仮定した場合、Laves層のLaとMgのサイトは等価な位置であることから結晶学的な組成式は(La_{2-x}Mg_x)La₂Ni₄のMg固溶合金として表現できる。Table 2にT1-A結晶のEDX分析の結果を示したが、これによればT1-A結晶の組成は[La_{0.80}Mg_{0.21}Ni_{2.24}Co_{0.56}]である。EDX分析結果からは $\alpha=0.84$ となり、Laが僅かに多い。単結晶のX線強度データを使った占有率の精密化では $\alpha=0.90(2)$ であり、ほぼ一致した結果が得られた。EDX分析、単結晶解析結果とともにややMg欠損であるが、データの精度やFig. 2のインゴットのEDX分析結果を考慮すれば、Kohnoら¹¹の提案した定比組成のLa₃MgNi₁₄に一致する。(CoはNiに固溶していると仮定して省略した。以後も重要な部分は同じ表記をとる。)

3.2.2 T1-B結晶の構造

T1合金の中に柱状品的劈開をした結晶を見つけた。その格子はプリセッション写真からは六方晶的対称を持ち、格子定数は $a=0.505$ nm, $c=2.45$ nm, $c/a=4.85$ であった。これはT1-Aと非常に近い格子定数である。しかし、(h0l)面のプリセッション写真的比較からT1-Aとは消滅則が異なることが分かった。六方格子軸で鏡面体晶特有の消滅則(hhll), -h+k+l=3nが基本的に認められた。(000l)でもl=3n以外が消滅する回折条件が認められ、消滅則から予想される空間群はR32(No. 155), R3m(No. 160)、又はR3m(No. 166)であると推定された。ただし、消滅則を破る(200)の回折斑点が弱いながらプリセッション写真上でも観測されている。インゴットから拾い出したあまり良質でない結晶であるため、別結晶からの回折斑点である可能性もあるが、もしさうでなければこの空間群より対称性が低い可能性がある。四軸単結晶強度測定からT1-A結晶同様に弱い余分ピーク、BG非対称ピークが多致有り、構造解析に相応しい単結晶ではなかったが、格子定数はTable 3に示したように六方格子軸で $a=0.5062(1)$ nm, $c=2.4500(2)$ nmとして精密化された。この相はFig. 2のXRDで見出した2.45 nmのB相と長周期(c軸)が一致している。この結晶を以後T1-B結晶と呼ぶ。

T1-B結晶はPuNi₃型構造のLaNi₃(R3m, $a=0.5086$ nm, $c=2.501$ nm)に類似していた¹²。ただし、同じ化半量論組成を持つもう1つの多形である2H型六方晶系のCeNi₃型構造¹³とは異なっていた。KadirらはPuNi₃構造の新しい三元系RMg₂Ni₃(R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)を合成し、Rietveld法で構造の精密化を行っている¹⁴。T1-B結晶はこれと類似した構造を持つものの、Mgの存在量が大きく異なっていた。T1-B結晶の組成は、単結晶のEDX分析結果(Table 2)から原子比Ni+Co=3.0を基準にした場合、[La_{0.70}Mg_{0.15}Ni_{2.25}

定すればLa+Mg=0.85となり、Mgが約半分欠損したような組成、La₂Mg_{1-x}Ni₃(x=0.5)となる。PuNi₃構造の(La_{2-x}Mg_x)LaNi₃組成を仮定した場合、EDXからはx=0.45、単結晶構造解析からはx=0.44と求まり、ほぼ一致した結果が得られた。T1-B結晶の格子定数はLaMg₂Ni₃の格子定数($a=0.49241$ nm, $c=2.3875$ nm)¹⁵より約2.6%大きいが、軸比 $c/a=4.85$ は一致している。格子の大きさの違いは金属半径²⁶の大きなLa($r=0.1877$ nm)と小さなMg($r=0.1602$ nm)の組成比の違いが主な原因であろう。

T1-Bの基本的な構造は[CaCu₅]型1層とLaves層の[MgZn₃]型1層が積み重なったブロックを1ユニットとして、それが[120]方向に1/3ずつ重ねながらc軸方向に積み重なり、3ユニットで元に戻り、1周期を構成する構造になっている。Kadirらが報告しているLaMg₂Ni₃の構造はLaves構造部分の6cサイトがMgで完全に占有された構造であるが、T1-B結晶では6cサイト間の原子間距離がMg-Mg間に直角には長すぎる0.32 nmであることから、LaとMgの固溶、欠損または対称性の低下などによるそのサイトの規則構造等が考えられ、KadirらのLaMg₂Ni₃とは異なると考えられる。PuNi₃構造(空間群: R3m)で、Laves構造部分の6cサイトがLaとMgで固溶した固溶モデル構造では、単結晶構造解析のR値はR-29%と非常に悪かった。しかし、PuNi₃構造に類似した構造からの化学式、La(La_{2-x}Mg_x)(Ni₂Co₃)で固溶量はx=0.4~1.0と推定され、構造から推定される理想的な組成式はKohnoら¹¹が提案している化半量論組成合金、La₂MgNi₃と一致する。

以上、T1合金中からT1-A結晶とT1-B結晶の両方の構造が見つかったことはFig. 2のXRDパターンとも一致する。XRDのRietveld解析で同定した結果は後述する。

3.2.3 T2-B結晶の構造

T2合金中でも2種類の結晶が存在した。その内の1つはプリセッション写真からT1-Aと同じ結晶系であることが分かった(T2-A)。他の1つは立方体状をした結晶で、六方晶系のc軸周期がさらに長い格子定数 $a=0.502$ nm, $c=3.21$ nm, $c/a=6.39$ の結晶を見つけた。これまでのものよりc軸周期がさらに長い長周期構造のものであった。(hk0)の写真では非常にきれいな回折斑点を示しているが、ストリーグが観測され、格子欠陥の存在が示唆される。 \bar{c} 方向の回折斑点は8倍周期で強い斑点が現れる特徴がある。これはLaNi₃のc軸8倍周期に近い。なお、この結晶のc軸はT1-A, BおよびLaNi₃ともほぼ等しい周期(約0.5 nm)を持っている。

この結晶の消滅則は(000l)で $l=2n+1$, (hh2h) \bar{l} で $l=2n+1$ の存在が可能であることを示した。これから可能性のある空間群としてはFm₃mnc(194), Fm₃mc(186)又はFm3c(190)が考えられた。4軸X線強度測定では塊状晶(135×160×200 μ)を使って測定したが、この結晶も前二者同様に弱い余分な回折斑点、分裂プロファイル、BGの非対称なプロファイルが多数観測され、良質な単結晶ではなかった。格子定数は $a=0.5042(2)$ nm, $c=3.2232(3)$ nmとして精密化された。この結晶を以後T2-B結晶と呼ぶ。

EDX組成分析結果(Table 2)によれば、T2-B単結晶の組

あった。これは La と Mg, Ni と Co が同じサイトに固溶していると仮定すれば $\text{La}_2\text{Ni}_{19}$ 調成に近い。 $\text{Ni} + \text{Co} = 3.8$ とすれば $\text{La}_{0.78}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.27}\text{Co}_{0.53}$ となり、La + Mg が僅かに欠損したような組成になる。

$\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ 相の存在は La-Ni 系状態図 (Fig. 1) に示したように 900°C 以上 1014°C まで安定に存在する高温相であると報告³⁾されており、Ramsdell 記載²⁴⁾で言えば 8R 型と表現できる表面体構造 ($\text{Ce}_5\text{Cu}_{19}$ 型構造、空間群: R_{3m}) であり、2H 型の六方晶構造ではないとされている²⁵⁾。しかし、今回解析された T2-B 結晶は Buschow らの R_2Ni_7 穀度の安定性の考え方²⁶⁾とは逆に 2H 構造を取っている。T2-B 結晶を 800°C でさらに 1 回筒アニール後炉冷しても主相として安定に存在していたことから、Mg が含まれることで $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ 構造が歪みを受けずに低温まで安定に存在できるものと考えられる。この構造は粉末回折データの JCPDS データベースにあるカード番号 42-1198 の 2H 型 (空間群: P6₃/mmc) の $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ と同じ結晶学的データを有していた²⁷⁾。ここでは、この相を $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型構造と呼ぶことにする。

T2-B の単結晶構造解析でも、この結晶は基本的な構造が $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型構造 (P6₃/mmc) として精密化できた。つまり $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ 調成の 2H 構造である。1 枚の Laves [Mg₇Ni₃] 型の [La₂Ni₄] 層と 3 枚の [CeCu₆] 型 [LaNi₅] 層から成るブロックが 60 度回転で 2 つ積み重なって 1 周期を繰り返す c 軸 3.2 nm の積層構造である。単結晶構造解析結果から、T2-B 結晶は [La₂Ni₄] 層内の La サイトに Mg が約 50% 固溶した構造として精密化された。このことは [LaNi₅] 層内の La-La 距離 0.39 nm に対して [La₂Ni₄] 層内の La サイト間距離が 0.32 nm と短かったことから両空隙の金属半径の違いを考慮すれば妥当な結果である。しかし、その R 値は等方性温度因子までの精密化で $R=10.5\%$, $R_w=17.7\%$ であった。

T2-B 結晶の組成は単結晶構造解析から Laves 型 [La₂Ni₄]

層の La サイトが Mg を半分占有している ($\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_4$) (LaNi_5)₃, ($x=1.0$) と表現でき、その化学量論組成は $\text{La}_4\text{MgNi}_{12}$ と表現できる。T2-B 結晶の La_2Ni_4 層の La と Mg は等原子数であったことから、それらが秩序化している可能性も考えられたが、T1-A, B 結晶の構造解析同様に Laves 型層の La サイトに Mg が半分固溶しているという結果が信頼度因子や La サイト間の原子間距離などから最も妥当であった。詳細な単結晶構造解析は進行中である。

3.3 Rietveld 解析による合金相の同定

以上の実験結果を基に T1 と T2 の合金について Rietveld 解析による相の同定を行った。

T1 合金の Rietveld 解析結果を Fig. 4 に示す。単結晶解析でも確認された PuNi_3 型 La_2MgNi_4 相と Ce_2Ni_7 型 $\text{La}_2\text{MgNi}_{14}$ 相以外に 2H- $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型 $\text{La}_4\text{MgNi}_{12}$ 相と C15b 型 LaMgNi_4 も僅かに同定された。その存在割合はそれぞれ 51%, 25%, 15%, 9% であり、 PuNi_3 型相がほぼ半分を占めている。格子定数は PuNi_3 型相が $a=0.50559(4)$ nm, $c=2.4455(2)$ nm, Ce_2Ni_7 型相が $a=0.50496(6)$ nm, $c=2.4302(2)$ nm, $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型相が $a=0.5049(1)$ nm, $c=3.2251(4)$ nm であり、単結晶で求めた格子定数 (Table 3) とはほぼ一致している。 Ce_2Ni_7 型相の c 軸が若干 0.2%ほど大きいが、 PuNi_3 型相との格子定数が非常に類似していて相間が強い影響か、試料の不均質による影響かもしれない。

PuNi_3 型相 + Ce_2Ni_7 型相 + $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型相の 3 相混合で精密化した段階では、ある程度の不純物相ビークを除外した R 値でも $R_{wp}=12.8\%$, $R_p=10.0\%$ と悪く、未だ帰属できない回折線が少し残っていた。Fig. 2 の低角側拡大図に示した 003 のビーク ($d=0.8185$ nm) は CeNi_3 型構造の指標 002 に相当するビークにも類似しているが、 CeNi_3 型構造に特徴的な指標 105 の強いビークも $2\theta=34.2^\circ$ 付近に観測されないこ

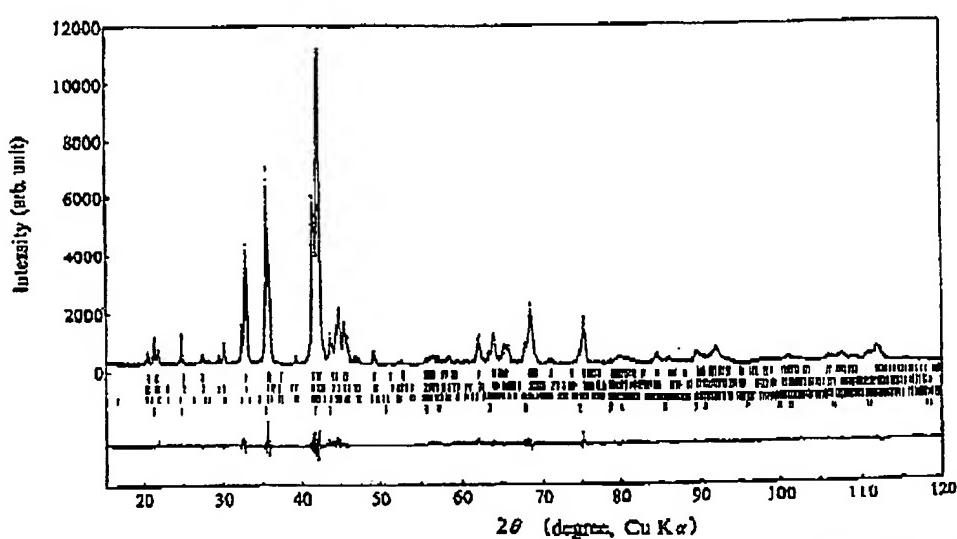


Fig. 4 The Rietveld analysis diagram of T1 ($\text{La}_{0.78}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.27}\text{Co}_{0.53}$) alloy. It has been refined as four phases mixture of PuNi_3 -type, Ce_2Ni_7 -type, $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ -type and C15b-type. Upper, middle and lower vertical short bars represent the position of possible Bragg diffraction for PuNi_3 -type, Ce_2Ni_7 -type, $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ -type and C15b-type, respectively.

とや CeNi₃型構造を加えた Rietveld 解析でも精密化できなかった。そこで、CeNi₃型構造の相はここでは存在しないものと結論した。 $2\theta = 24.7^\circ$ の不明回折線は LaMg₂Ni₃ や $(La_{0.68}Ca_{0.32})(Mg_{1.52}Ca_{0.48})Ni_3$ の指指数 104 の出現パターンに類似している^{13,14}。Mg サイトへの La 固溶モデルのシミュレーションでは Mg が 6c サイトに占有している割合が多いほど指指数 104 の回折線は強くなる傾向があった。しかし、Rietveld 解析では他の回折パターンとの関係で LaMg₂Ni₃ 類似組成の PuNi₃ 型格の回折線として帰属させることはできなかった。また、 $2\theta = 24.7^\circ$ の回折線プロファイルに合わせるために格子定数と La-Mg 原子半径の違いからも矛盾が生じた。 $2\theta = 63.3, 67.5, 74.6$ 付近にも帰属できない残差ピークが観測された。これらの残差ピークが立方晶の C15 型 $La_{1-x}Mg_xNi_2$ 相ではなく、C15u 型 Mg₂YNi₄ の構造(空間群: $F\bar{4}3m$)¹⁵に類似していることを見つけた。帰属できなかつた $2\theta = 24.7^\circ$ のピークが La と Mg の秩序化ピークの面に相当する(200)に一致した。格子定数は 0.7191(1) nm として精密化された。4 相で精密化した結果、Fig. 4 に示したことく非常によく一致した。最終的な信頼度因子は $R_{wp} = 7.96\%$, $R_o = 6.09\%$, $R_e = 4.86\%$, $S = 1.638$ であった。

しかしながら、この系は後述する Fig. 6 の積層モデルでも分かるように多くの積層の組合せが可能である¹⁶。著者の一人によれば、TEM 観察によって CeNi₃ 型相やフロック構造のハイブリッド化した新しい構造¹⁷などの存在も示唆されている。TEM 観察ではいろいろな積み重なりの異なる現象が數多く観測されている¹⁸ことや、積層欠陥や積層不整に關係した現象が多くあるかもしれない。

T1 試料の最終的な Rietveld 解析で精密化した Ce₂Ni₇ 型 La₃MgNi₁₄ と PuNi₃ 型 La₂MgNi₃ の原子座標をそれぞれ Table 4, 5 に示す。

T2 試料の最終的な Rietveld 解析結果を Fig. 5 に示す。単

結晶解析で見いだされた 2H 型 La₄MgNi₁₉ と Ce₂Ni₇ 型 La₃MgNi₁₄ が主相であったが、CaCu₅ 型 LaNi₆ および 3R 型 La₄MgNi₁₉ も僅かながら存在するとして同定された。主相の格子定数は 2H 型 La₄MgNi₁₉ が $a = 0.50403(3)$ nm, $c = 3.2232(2)$ nm, Ce₂Ni₇ 型 La₃MgNi₁₄ が $a = 0.50422(5)$ nm, $c = 2.4265(3)$ nm であった。これら値は単結晶から求められた Table 3 の値と一致している。最初の 3 相混合での精密化では R 値が $R_{wp} = 12.3\%$ で、まだ帰属できない回折線(例え

Table 4 Refined atomic fractional coordinates, isotropic thermal displacements and occupation numbers of La₃Mg(Ni, Co)₁₄ obtained from the powder X-ray Rietveld analysis of T1 alloy Ce₂Ni₇-type, Space group P6₃/mmc, $a = 0.50496(6)$ nm, $c = 2.4302(2)$ nm

Atom	Site	x	y	z	$B(10^3/\text{nm}^2)$
La/Mg(1)	4f	0.5/0.5(1)	1/3	2/3	0.0256(2)
La(2)	4i	1.0	1/3	2/3	0.1704(2)
Ni/Co(1)	2a	0.86/0.14	0.0	0.0	0.0
Ni/Co(2)	4e	0.86/0.14	0.0	0.0	0.1687(4)
Ni/Co(3)	4f	0.86/0.14	2/3	1/3	0.1676(4)
Ni/Co(4)	5h	0.86/0.14	0.8308(15)	2x	1/4
Ni/Co(5)	12k	0.86/0.14	0.8342(10)	2x	0.0852(2)

$B(Ni/Co(1)) = B(Ni/Co(2)) = B(Ni/Co(3)) = B(Ni/Co(4)) = B(Ni/Co(5))$

Table 5 Refined atomic fractional coordinates, isotropic thermal displacements and occupation numbers of La₃Mg(Ni, Co)₁₄ obtained from the powder X-ray Rietveld analysis of T1 alloy PuNi₃-type, Space group R $\bar{3}m$, $a = 0.50559(4)$ nm, $c = 2.4488(2)$ nm

Atom	Site	x	y	z	$B(10^3/\text{nm}^2)$
La(1)	3a	1.0	0.0	0.0	1.3(2)
La/Mg(2)	6c	0.6/0.4(1)	0.0	0.0	0.1415(2)
Ni/Co(1)	3b	0.86/0.14	0.0	0.0	1/2
Ni/Co(2)	6c	0.86/0.14	0.0	0.0	0.3315(2)
Ni/Co(3)	18h	0.86/0.14	0.5001(4)	- π	0.0823(2)

$B(Ni/Co(1)) = B(Ni/Co(2)) = B(Ni/Co(3))$

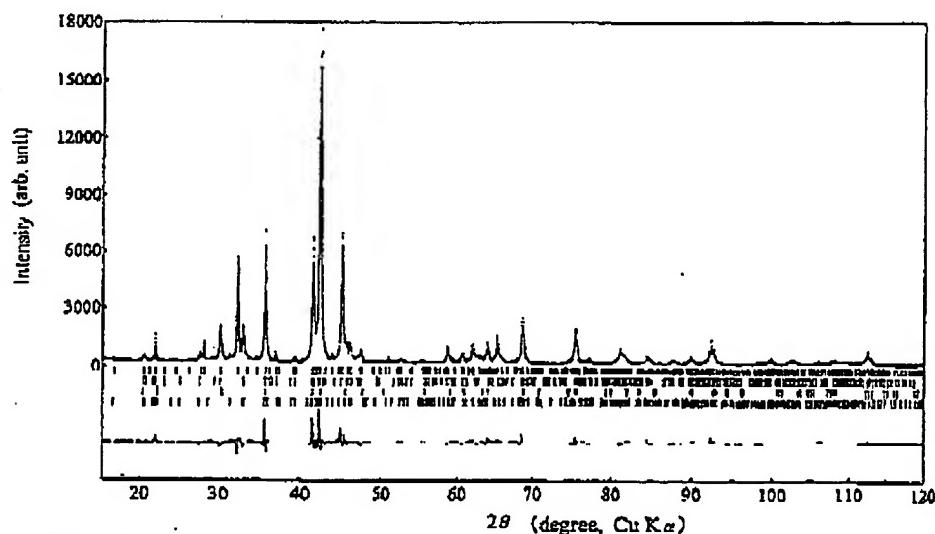


Fig. 5 The Rietveld analysis diagram of T2 ($La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{2.0}Co_{0.8}$) alloy. It has been refined as four phases mixture of Pr_5Co_{19} -type, Ce₂Ni₇-type, LaNi₆, and Ce₃Co₁₉-type. Upper, middle and lower vertical short bars represent the position of possible Bragg diffraction for Pr_5Co_{19} -type, Ce₂Ni₇-type, LaNi₆ and Ce₃Co₁₉-type, respectively.

ば Fig. 5 の $2\theta = 31.3^\circ$ が僅かに観測され、未知相等の存在が示唆された。その後、帰属できないこれらピークが 3R 型 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 構造 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ (格子定数 $a = 0.5070(1)$ nm, $c = 4.877(1)$ nm) に類似していることを見出した。その存在割合は約 3% と非常に少なく詳細な解析はできないが、 R 値は若干改善した ($R_{wp} = 11.7\%$, $R_p = 9.4\%$, $R_e = 5.0\%$, $S = 2.32$)。各相 (2H- $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$, 2H- $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$, LaNi_5 , 3R- $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$) の存在割合はそれぞれ 62%, 29%, 6%, 3% であった。T2 試料の Rietveld 解析で精密化した 2H 型 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ の原子座標を Table 6 に示す。

Rietveld 解析で精密化した原子座標から原子間距離を検討した。これら主要相 3 種類の構造はすべて [CaCu₅] 層内の La-La 原子間距離は 0.38 nm 以上離れており正常な範囲以内であるが、[MgZn₂] 層内はすべて 0.32 nm と短かった。[CaCu₅] 層と [MgZn₂] 層を構成している La-La 原子間距離はその中間の 0.35 nm であった。この結果から、[MgZn₂] 層の La サイトに選択的に Mg が占有して至みを緩和し、安定な構造を作っていることが分かる。

Table 6 Refined atomic fractional coordinates, isotropic thermal displacements and occupation numbers of $\text{La}_4\text{Mg}_x(\text{Ni}, \text{Co})_{19}$ obtained from the powder X-ray Rietveld analysis of T2 alloy $\text{Pr}_2\text{Co}_{19}$ -type, Space group P6₃/mmc, $a = 0.50403(3)$ nm, $c = 3.2232(2)$ nm

Atom	Site	x	y	z	$B(10^3/\text{nm}^2)$
La(1)	2a	1.0	1/3	2/3	1/4
La(2)	4f	1.0	1/3	2/3	0.1280(1)
La/Mg(3)	4f	0.5/0.5(1)	1/3	2/3	0.0193(2)
Ni/Co(1)	2a	0.86/0.14	0.0	0.0	0.4(1)
Ni/Co(2)	2b	0.86/0.14	0.0	0.0	0.4
Ni/Co(3)	2d	0.86/0.14	2/3	1/3	1/4
Ni/Co(4)	4c	0.86/0.14	0.0	0.0	0.4
Ni/Co(5)	4c	0.86/0.14	2/3	1/3	0.1241(2)
Ni/Co(6)	12k	0.86/0.14	0.1694(8)	2z	-0.0625(2)
Ni/Co(7)	12k	0.86/0.14	0.1698(7)	2z	-0.1888(2)

$B(\text{Ni}/\text{Co}(1)) \sim B(\text{Ni}/\text{Co}(2)) \sim B(\text{Ni}/\text{Co}(3)) \sim B(\text{Ni}/\text{Co}(4)) \sim B(\text{Ni}/\text{Co}(5))$
 $= B(\text{Ni}/\text{Co}(6)) \sim B(\text{Ni}/\text{Co}(7))$

3.4 La-Mg-Ni 系の積層構造モデル

Fig. 6 に La-Mg-Ni 系合金の積層構造モデルを示した。この積層構造モデルは Konura⁸⁾ や Yamamoto⁹⁾ の文献を参考に作成したが、構造モデルは Laves 型の [LaNi₅] 層および CaCu₅ 型の [LaNi₅] 層の積み重ねを基本として、様々な積層モデルが考えられる。

今回の T1 合金からは C15b 型 (3C 型) LaMgNi_4 と PuNi_3 型 (3R 型) La_2MgNi_9 相と Ce_2Ni_7 型 (2H 型) $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 相を見出し、T2 合金からは Ce_2Ni_7 型 (2H 型) $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 相と $\text{Pr}_2\text{Co}_{19}$ 型 (2H 型) $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ 相と CaCu_5 型 LaNi_5 の存在を見出した。これらは Fig. 6 の (a), (c), (d), (f), (h) に相当する。その他、(g) の痕跡も認められた。これら構造はすべて基本的には (a) の Laves 型 [LaMgNi₄] 層と (b) の CaCu₅ 型 [LaNi₅] 層の c 軸積層の積み重なり方の違いによって説明づけられる。Mg はすべて Laves 型の [LaNi₅] 層の La サイトにはほぼ半々置換又は固溶しており、[LaNi₅] 層への置換又は固溶は観測されなかった。

このシリーズの化合物は LaNi_5 表現で $x = (5n+4)/(n+2)$ として現せるという Khan¹⁰⁾ の一般式の表現を借りれば、一般式を $[\text{LaMgNi}_4] \cdot n[\text{LaNi}_5]$ 、すなわち $\text{La}_{n+1}\text{MgNi}_{5n+4}$ と書き表すことができる (n はブロック中の LaNi_5 層の数を表す)。

单晶の予備的構造解析結果からは、P6₃/mmc の空間群では Laves 層内の La と Mg は等価サイトに位置するので、固溶している構造の可能性もある。 Ce_2Ni_7 型も $\text{Pr}_2\text{Co}_{19}$ 型構造も空間群は P6₃/mmc であるが、今回の研究では Laves 層内の La と Mg の原子比がほぼ等しい結果が得られ、秩序化しているような振る舞いを取っている。固溶している構造とすれば Mg の固溶範囲が狭いのかもしれない。もし、Laves 層内の La と Mg が固溶しているのであれば、一般式は $[\text{La}_{n+1}\text{Mg}_x\text{Ni}_4] \cdot n[\text{LaNi}_5]$ 、すなわち $\text{La}_{n+1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{5n+4}$ と表すことができる (x は Laves 層内の Mg の割合)。さらに

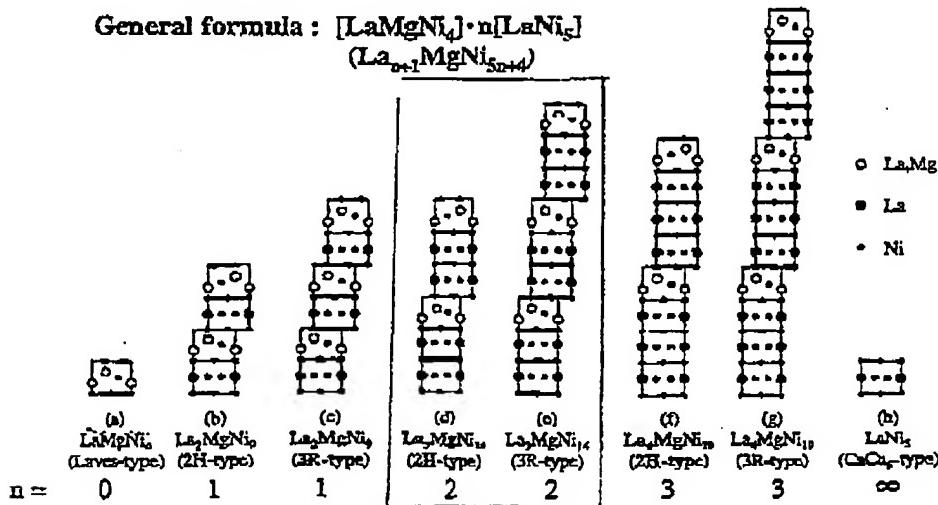


Fig. 6 Schematic representation of the structure stacking models^{8,9)} for La-Mg-Ni system.

拡大解説して Laves 層の数を m とすれば一般式を $\text{La}_{n+m(1-x)}\text{Mg}_{nx}\text{Ni}_{5n+4m}$ と表すこともできる。

Sm_2Ni_7 や Sm_3Ni_9 では電子顕微鏡と電子線回折によって多種のポリタイプ(Ramsdell 記号²⁴⁾で表現すれば、2H, 3R, 4H, 5T, 6H, 9R, 12R, 15R, 18R など)が見つかっている²⁵⁾。この La-Mg-Ni 系でもそれぞれの組成で 2H, 3R などと表せるポリタイプの変形がバルクでも見つかっており、その他多数存在するものと考えられる。

さらに Kohno ら¹⁴⁾は、TEM から 2.05 nm の層周期をもった構造を観察しており、 La_2MgNi_3 と $\text{La}_3\text{MgNi}_14$ の中間構造をしたハイブリッド積層構造の $\text{La}_3\text{Mg}_2\text{Ni}_{14}$ の存在を提案している。しかし、今回の合金系バルクの結晶構造研究ではその相の存在を確認できなかった。

La-Mg-Ni 系の構造は、Kohno ら¹⁴⁾の透過電子顕微鏡による観察の結果からも報告されているように AB_3 ユニットと AB_2 ユニットが積層構造を形成していることが特徴である。粉末 X 線回折による Rietveld 法解析からは、T1, T2 合金共に積層の異なる上記構造相が主相として共存した合金であることが分かった。しかし、まだ同定できない相の存在の可能性も示唆され、 AB_3 ユニットと AB_2 ユニットのいろいろな組み合せをもった数多くの相の存在が考えられ、Fig. 6 に示した以上の大シリーズの合金系と成りうる可能性を秘めている。また、全ての構造とも、原子半径の大きい希土類が占有するには無理が生ずる AB_2 ユニットの希土類サイトを原子半径のより小さい Mg が占めており、このことで構造が安定化すると考えられる。

また、そのため、水素吸収放出によつても不均化などが進行しない安定した水素吸蔵合金と推定される。今後は Laves 層への Mg 元素以外の元素置換による水素吸蔵特性向上の研究も必要であろう。

4. ま と め

La-Mg-Ni-Co 系の新しい水素吸蔵合金の結晶構造について調べ、3 種類の構造の存在を明らかにした。

T1 合金 ($\text{La}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{Ni}_{2.48}\text{Co}_{0.48}$ 成分) は Ce_2Ni_7 型と PuNi_3 型に類似した構造が主相であることを同定した。T2 合金 ($\text{La}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{Ni}_{2.07}\text{Co}_{0.50}$ 成分) は Ce_2Ni_7 型と Pr_3Co_4 型に類似した構造の相が主相であることを同定した。 Ce_2Ni_7 型 ($\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{0.5}$ 成分) の格子定数は六方晶系、 $a = 0.5052(1)$ nm, $c = 2.4245(3)$ nm であった。 PuNi_3 型 ($\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 成分) の格子定数は六方格子で $a = 0.5062(1)$ nm, $c = 2.4500(2)$ nm であった。 $\text{La}_3\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_9$ は La_3Ni_13 で報告されている 3R 型 $\text{Ce}_3\text{Co}_{19}$ 型ではなく、2H 型構造が安定に存在した。この $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{0.5}$ 成分の格子定数は六方晶系、 $a = 0.5042(2)$ nm, $c = 3.2232(3)$ nm であった。

La-Mg-Ni-Co 系合金の構造研究から多様な層状構造を持つ物質群を見いたした。これらの相はすべて 1 つの Laves 層と $[\text{CaCu}_5]$ 層数層の c 軸積層構造からなり、積層の組み合

せの仕方により多種多様な積層構造を構築することが可能である。Mg 原子は Laves 層の La サイトに入り、 $[\text{CaCu}_5]$ 層との積層の差を取り除き構造を安定化させる働きをしている。そのため、この系は水素吸蔵放出の繰り返しによっても不均化などが進行しない良好な水素吸蔵特性を行っている可能性がある。また、もし積層を自由に制御する合成設計が可能であれば、層状構造の複雑化による高性能化の可能性を示した新しい物質群の水素吸蔵合金となる可能性を秘めている。

産業技術総合研究所電力エネルギー研究部門水素エネルギーグループの復 喜利博士には合金の光学顕微鏡観察、SEM/EDX による組織観察・組成分析について実験的援助を受けた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto and M. Kanda: J. Alloys Comp. 311 (2000) L5-L7.
- 2) D. Zhang, J. Tang and K. A. Gschneidner, Jr.: J. Less-Common Met. 169 (1991) 45-53.
- 3) T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi, K. Sato, S. Fujitani, I. Yonezu and K. Nishio: Acta Mater. 45 (1997) 5213-5221.
- 4) A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark: Bull. Alloy Phase Diagrams 6 (1985) 238-244.
- 5) A. V. Klimyenko, J. Seuntjens, L. L. Miller, B. J. Beaudry, R. A. Jacobson and K. A. Gschneidner, Jr.: J. Less-Common Met. 144 (1988) 133-141.
- 6) Y. Komura: Bull. Japan Inst. Metals 14 (1975) 19-27.
- 7) Y. Komura and K. Tokumaga: Acta Crystallogr. B36 (1980) 1548-1554.
- 8) Y. Komura: Phase Transitions 16/17 (1989) 495-507.
- 9) Y. Khan: Acta Crystallogr. B30 (1974) 1533-1537.
- 10) K. Kadir, T. Sakai and I. Uehara: J. Alloys Comp. 257 (1997) 115-121.
- 11) K. Kadir, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara and L. Eriksson: J. Alloys Comp. 284 (1999) 145-154.
- 12) K. Kadir, T. Sakai and I. Uehara: J. Alloys Comp. 287 (1999) 264-270.
- 13) K. Kadir, T. Sakai and I. Uehara: J. Alloys Comp. 302 (2000) 112-117.
- 14) R. Baddour-Hadjean, J. P. Perez-Ramos, M. Laroche and A. Percheron-Guegan: J. Alloys Comp. 330-332 (2002) 782-786.
- 15) K. Aono, S. Orimo and H. Fujii: J. Alloys Comp. 309 (2000) L1-L4.
- 16) H. Hayakawa, E. Akiba, T. Kohno and M. Kanda: Collected Abstracts of the 2001 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals (2001) pp. 341.
- 17) F. Isumi and T. Ikeda: Mater. Sci. Forum 198 (2000) 321-324.
- 18) K. H. J. Buschow and H. H. van Mil: J. Less-Common Met. 29 (1972) 203-210.
- 19) A. V. Virkar and A. Raman: J. Less-Common Met. 18 (1959) 59-66.
- 20) K. H. J. Buschow and A. S. van der Goot: J. Less-Common Met. 22 (1970) 419-428.
- 21) D. T. Cowie and C. E. Olsen: Acta Crystallogr. 12 (1959) 689-694.
- 22) L. D. Calvert: International Tables for Crystallography, Vol. C, (A. J. Wilson, ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, 1993) Table 9.3.1, pp. 581.
- 23) International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File Set-42 (1992) No. 42-1198.
- 24) L. S. Ramsdell: Amer. Mineralogist 32 (1947) 64-82.
- 25) H. Inui, T. Yamamoto, Zhang Di and M. Yamaguchi: J. Alloys Comp. 293-295 (1999) 140-145.
- 26) S. Takeda, Y. Kitano and Y. Komura: J. Less-Common Met. 84 (1982) 317-325.



Home / English

日本金属学会概要

・会長就任のご挨拶

入会・変更・会員制度

お知らせ

分科会・研究会

支部

表彰関係

講演大会

■ 出版物ご案内

まりあ(会告)

日本金属学会誌

Mater. Trans.

新刊案内

出版案内

関連サイト

男女共同参画

(男女共同参画学協会連絡会)

あなたは

02057657

皆のお客様です

(Since 1998.04.20)

日本金属学会誌 (J. Japan Inst. Met.)

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005),
pp. 170-178Crystal Structure of Hydrogen Storage Alloys, La-Mg-Ni_x(x=3 ~ 4) SystemHiroshi Hayakawa¹, Etsuo Akiba¹, Midori Gotho² and Tatsuoki Kohno³¹Hydrogen Energy Group, Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8565²Technical Service Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8565³Advanced Functional Materials Laboratory, Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation, Kawasaki 212-8582**Abstract:**

New alloys of La-Mg-Ni ($\text{Ni}/(\text{La}+\text{Mg})=3 \sim 4$) system absorb and desorb hydrogen at room temperature, and the hydrogen capacity is higher than conventional AB_5 -type alloys. The crystal structures of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ (alloy T1) and $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{0.5}$ (alloy T2) were investigated using ICP, SEM-EDX and XRD. We found that the alloy T1 consisted of Ce_2Ni_7 -type $\text{La}_3\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_{14}$ and PuNi_3 -type $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_9$ phases and that the alloy T2 consisted of Ce_2Ni_7 -type $\text{La}_3\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_{14}$ and $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ -type $\text{La}_4\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_{19}$ phases. These alloys system has layered structure and shows polytypism that is originated from difference in stacking of some $[\text{CaCu}_6]$ -type layers and one $[\text{MgZn}_2]$ -type layer along c-axis. Crystal structure of $\text{La}_3\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_{14}$ is hexagonal 2H- Ce_2Ni_7 -type, $a=0.5052(1)$ nm, $c=2.4245(3)$ nm. $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_9$ is trigonal 3R- PuNi_3 -type, $a=0.5062(1)$ nm, $c=2.4500(2)$ nm. $\text{La}_4\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Co})_{19}$ is 2H- $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ -type, $a=0.5042(2)$ nm, $c=3.223(5)$ nm. In these all structure, La-La distance in the $[\text{CaCu}_6]$ layer was 0.38 ~ 0.40 nm but that in the $[\text{MgZn}_2]$ layer was 0.32 nm. It was also found that Mg occupied the La site in the $[\text{MgZn}_2]$ layer. Selective occupation of Mg at the La site in the $[\text{MgZn}_2]$ layer makes the alloy stable in repeated reaction cycles with hydrogen. This alloy system has formed an agent group is described by the general formula $\text{La}_{n+1}\text{MgNi}_{5n+4}$ where $n=0, 1, 2, 3, 4$.

(Received 2004/8/26)

Keywords:

lanthanum-magnesium-nickel-cobalt system, hydrogen storage alloy, crystal structure, nickel hydride battery, negative electrode, layer structure, $\text{La}_{2\text{MgNi}_3}$, $\text{La}_{3\text{MgNi}}_{14}$, $\text{La}_{4\text{MgNi}}_{19}$

PDF (member)

PDF (organization)

Table of Contents

Please do not copy without permission.

